

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Doc. 1-1 on ss 9 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## Washing compsn - contg synthetic detergents, builder salts and clay soften-ing agents

Patent Number : **DE2334899**

*International patents classification : C11D-001/02 C11D-003/08 C11D-010/02 D06L-001/12 D06M-011/06 G03F-007/02*

• **Abstract :**

DE2334899 A Compsn esp. suitable for washing cotton or its mixtures with polyester fibres contains (a) 2-30 wt % of a synthetic detergent (pref. anionic detergent), (b) 10-60 wt % of an organic or inorganic detergent builder salt (pref. sodium polyphosphate, nitriloacetate, mellitate, citrate, or carbonate), and (a) 1-50 wt % of a softening agent based on smectite clay having an ion-exchange capacity of at least 50 equiv. per 100 g (pref. montmorillonite, volchonskoite notronite, hectorite or sauconite). These clays are compatible with the builders, i.e they are not prevented from depositing on the fibres. There is no dye-transfer effect, the moisture-absorption capacity of the fabric is not affected the sepn. of soil from the fibres is facilitated.

• **Publication data :**

Patent Family : DE2334899 A 19740124 DW1974-05 \*

BE-802309 A 19740114 DW1974-05  
NL7309789 A 19740116 DW1974-05  
FR2193081 A 19740322 DW1974-15  
ZA7304721 A 19740206 DW1974-16  
JP49085102 A 19740815 DW1974-42  
GB1400898 A 19750723 DW1975-30  
CA-981141 A 19760106 DW1976-04  
CH-585261 A 19770228 DW1977-16  
AT7306195 A 19771115 DW1977-48  
JP81021795 B 19810521 DW1981-25  
NL-170551 B 19820616 DW1982-27  
DE2334899 C 19831222 DW1984-01

Priority n° : 1972US-0271943 19720714

Covered countries : 10

Publications count : 13

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (PROC) PROCTER & GAMBLE CO

• **Accession codes :**

Accession N° : 1974-07675V [05]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-A D11-B03 D11-B11

Derwent Classes : D25 P73 P83 P84

• **Update codes :**

Basic update code : 1974-05

Equiv. update code : 1974-05; 1974-15;  
1974-16; 1974-42; 1975-30; 1976-04; 1977-16; 1977-48; 1981-25; 1982-27; 1984-01

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

6  
1  
⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2334899 C2

⑤ Int. Cl. 3:  
C11D 3/12

⑲ Aktenzeichen: P 23 34 899.4-41  
⑳ Anmeldetag: 10. 7. 73  
㉑ Offenlegungstag: 24. 1. 74  
㉒ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 22. 12. 83

DE 2334899 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④  
14.07.72 US 271943

⑦③ Patentinhaber:  
The Procter & Gamble Co., 45202 Cincinnati, Ohio,  
US

⑦④ Vertreter:  
Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H., Dipl.-Chem.  
Dr.jur.; Beil, H., Dr.jur., Rechtsanwalt, 6230 Frankfurt

⑥① Zusatz in: P 24 39 541.3

⑦⑦ Erfinder:  
Storm, Thomas Dean, 45240 Cincinnati, Ohio, US;  
Nirschl, Joseph Peter, 45231 Cincinnati, Ohio, US

⑥⑤ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

GB 4 61 221  
US 36 07 763

Ullmann: Encyklopädie der technischen Chemie,  
Bd. 17, 1966, S. 453;

⑤④ Körniges, gerüststoffhaltiges Waschmittel zum gleichzeitigen Waschen und Weichmachen von Textilien

## Patentansprüche:

1. Körniges Waschmittel, das beim Auflösen in einer Konzentration von etwa 0,12 Gew.-% in Wasser einen Lösungs-pH-Wert von etwa 7 bis etwa 12 ergibt und aus

- (a) 5 bis 20 Gew.-% eines anionischen synthetischen Nichtseifendetergens,
- (b) 20 bis 50 Gew.-% eines organischen und/oder anorganischen Gerüststoffsalzes
- (c) Ton und
- (d) üblichen Zusatzstoffen, einschließlich Füllstoffen

besteht, dadurch gekennzeichnet, daß es als Gerüststoffsalz ein alkalisches polyanionisches Gerüststoffsalz und als Ton, der als Textilweichmachungsmittel dient, 5 bis 15 Gew.-% eines Saponits, Hectorits oder Natrium- oder Calciummontmorillonits mit einer Ionenaustauscherkapazität von wenigstens 50 mÄq/100 g enthält.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als polyanionisches Gerüststoffsalz Natriumtripolyphosphat enthält.

Die Erfindung betrifft das in den Patentansprüchen beschriebene körnige gerüststoffhaltige Waschmittel zum gleichzeitigen Waschen und Weichmachen von Textilien.

Es wurden bereits verschiedene Tonmaterialien in verschiedenen Arten von Detergengemischen für die verschiedensten Zwecke benutzt. So wurden Tone beispielsweise zur Verwendung als Gerüststoffe (Schwartz und Perry, Surface Active Agents, Interscience Publishers, Inc.; 1949; Seiten 232 und 299) als Wasserweichmachungsmittel (GB-PS 4 61 221), als das Zusammenbacken verhindernde Mittel (US-PS 26 25 513 und 27 70 600), als Suspendiermittel (US-PS 25 94 257; 25 94 258 und 29 20 045) und als Füllstoffe (US-PS 27 08 185) beschrieben.

Es ist auch bekannt, daß gewisse Tonmaterialien auf Geweben abgelagert werden können, um diesen Weichheit und antistatische Eigenschaften zu verleihen. Eine solche Tonablagerung wird im allgemeinen dadurch bewirkt, daß die zu behandelnden Gewebe mit wäßrigen Tonsuspensionen in Kontakt gebracht werden (z. B. US-PS 30 33 699 und 35 94 221). Dabei läßt sich die Menge des abgelagerten Tons dadurch erhöhen, daß man anschließend eine Imprägnierung mit einem Polyamin oder einer polyquaternären Ammoniumverbindung durchführt (US-PS 35 94 212).

Versuche, tonmaterialien in gerüststoffhaltige Waschmittel einzuarbeiten mit dem Zweck, gleichzeitig ein Waschen und Weichmachen der Gewebe zu erzielen, waren jedoch bisher nicht erfolgreich. Übliche Gerüststoffe zeigen nämlich die Tendenz, das Bestreben der Tonmaterialien, sich auf Gewebeoberflächen abzulagern, zu hemmen oder zu verhindern; eine solche Ablagerung ist jedoch notwendig, um das gewünschte Ergebnis der Gewebeweichmachung zu verwirklichen. Außerdem muß das Tonmaterial sorgfältig und rasch während des relativ kurzen Waschabschnittes in der Waschlösung dispergiert werden, um die erforderliche

gleichmäßige Ablagerung von Tonmaterial auf den zu waschenden Geweben zu erreichen.

Einige dieser Schwierigkeiten bei der Erzielung einer Weichmachung durch Ton während des Waschens wurden dadurch gelöst, daß übliche gewebeweichmachende Mittel, wie Isostearinsäure, in Kombination mit Ton in gerüststoffhaltigen Waschmitteln eingesetzt wurden (US-PS 36 25 905). Die Dispergierungsprobleme können dadurch etwas vermindert werden, daß man den Waschlösungen flüssige gerüststoffhaltige Detergengemische zusetzt, in welchen Ton suspendiert ist, der dadurch leichter dispergierbar ist (US-PS 29 20 045). Solche flüssigen gerüststoffhaltigen Hochleistungswaschmittel ergeben jedoch nicht die Annehmlichkeiten, die körnigen Waschmittelprodukten eigen sind.

Aus der US-PS 36 07 763 ist ein körniges gerüststoffhaltiges Waschmittel bekannt, das ein äthoxyliertes nichtionisches Detergens, ein anorganisches Gerüststoffsalz, eine quaternäre Ammoniumverbindung als Weichmachungsmittel und gegebenenfalls einen Ton, wie Kaolin, Montmorillonite oder Bentonite, als Streckmittel enthält. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die weichmachende Wirkung der quaternären Ammoniumverbindung in dieser Kombination mit einem nichtionischen Detergens durch den Zusatz eines Montmorillonit-Tons verschlechtert wird.

Aus der GB-PS 4 61 221 ist ein Waschmittel bekannt, das neben einem anionischen synthetischen Detergens und gegebenenfalls einem alkalischen Material einen kolloidalen Ton, nämlich Bentonit, enthält. Dieser Bentonit sollte dazu dienen, das Wasser weichzumachen und die Bildung unlöslicher Calcium- oder Magnesiumseifen aus den Härtebildnern des Wassers und dem Detergens zu verhindern. Bentonite können unterschiedliche Zusammensetzungen und unterschiedliche Ionenaustauscherkapazitäten aufweisen. Als alkalische Materialien, die gegebenenfalls dem Waschmittel zugesetzt werden können, sind in der GB-PS 4 61 221 Borax, Dinatriumphosphat, anderes Natriumphosphat, Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat aufgeführt. Keines dieser alkalischen Materialien stellt ein Polyanionisches Gerüststoffsalz dar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein körniges gerüststoffhaltiges Waschmittel auf der Grundlage eines anionischen Detergens bereitzustellen, das für ein gleichzeitiges Waschen und Weichmachen von Geweben angewendet werden kann und den bisherigen Wasch- und Weichmachungsmitteln überlegen ist.

Diese Aufgabe wird durch das in den Patentansprüchen beschriebene Waschmittel gelöst.

Die wesentlichen Komponenten des erfindungsgemäßen Waschmittels werden nachstehend wie folgt näher beschrieben:

## Synthetisches anionisches Detergens.

Alle üblichen anionischen synthetischen Nichtseifendetergentien sind geeignet.

Bevorzugte Verbindungen sind Natrium-linear-alkylbenzolsulfonat, worin die Alkylkettenlänge im Durchschnitt etwa 10 bis 18, insbesondere etwa 12, Kohlenstoffatome beträgt;

Natriumtalgalkylsulfat;

2-Acetoxytridecan-1-sulfonsäure;

Natriummethyl- $\alpha$ -sulfopalmitat;

Natrium- $\beta$ -methoxyoctadecylsulfonat;

Natriumkokosnubalkyläthylenglykoläthersulfonat;

das Natriumsalz des Schwefelsäureesters des Reaktionsproduktes aus 1 Mol Talgalkohol und 3 Molen Äthylenoxid; und deren Mischungen.

#### Polyanionische Gerüststoffsalze

Die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten als eine wesentliche Komponente ein alkalisches, polyanionisches Gerüststoffsalz. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dienen diese wasserlöslichen alkalischen Gerüststoffsalze zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes der Waschmittellösung im Bereich von etwa 7 bis etwa 12, vorzugsweise von etwa 8 bis etwa 11. Ferner verstärken diese Gerüststoffsalze die Gewebereinigungsleistung der Gesamtzusammensetzung, während sie gleichzeitig dazu dienen, teilchenförmigen Schmutz, der aus der Oberfläche der Gewebe freigesetzt worden ist, zu suspendieren und dessen Wiederablagerung auf den Gewebeoberflächen zu verhindern. Obgleich die Gerüststoffsalze zur Suspendierung von Ton-Schmutzarten des Kaolinit- und Illit-Typs dienen und deren Wiederablagerung auf Geweben verhindern, scheinen sie die Ablagerung der im Rahmen der Erfindung verwendeten Ton-Weichmachungsmittel auf Gewebeoberflächen nicht zu stören. Ferner wurde gefunden, daß diese polyanionischen Gerüststoffsalze bewirken, daß Tone, die in den körnigen Waschmittelsätzen gemäß der Erfindung vorliegen, leicht und homogen in dem wäßrigen Waschmedium mit einem Minimum an Rühren dispergiert werden. Die Homogenität der Tondispersion ist notwendig, damit der Ton als Gewebeweichmacher wirksam ist, während die leichte Dispergierbarkeit es ermöglicht, körnige Waschmittelzusammensetzungen anzusetzen.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher anorganischer alkalischer Gerüststoffsalze umfassen die Alkali-polyphosphate und -tripolyphosphate.

Spezielle Beispiele von solchen Salzen umfassen die Natrium- und Kalium-tripolyphosphate und -hexameta-phosphate.

Beispiele geeigneter organischer alkalischer polyanionischer Gerüststoffsalze sind: (1) wasserlösliche Aminopolyacetate, z. B.

Natrium- und

Kaliumäthylendiamintetraacetate,

Nitrilotriacetate und

-N-(2-hydroxyäthyl)-nitrilodiacetate;

(2) wasserlösliche Salze der Phytinsäure, z. B. Natrium- und Kaliumphytate; (3) wasserlösliche Polyphosphonate, einschließlich Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Äthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure; Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Methylendiphosphonsäure u. dgl.

Weitere polyanionische organische Gerüststoffsalze, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, umfassen die Polycarboxylatmaterialien, die in der US-PS Nr. 22 64 103 beschrieben sind, einschließlich der wasserlöslichen Alkalimetallsalze der Mellithsäure. Die wasserlöslichen Salze von Polycarboxylatpolymeren und -copolymeren, wie sie in der US-PS Nr. 33 08 067 beschrieben sind und auf welche im Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird, sind ebenfalls geeignet. Obgleich die Alkalimetallsalze der vorstehend angegebenen anorganischen und organischen polyanionischen Gerüststoffsalze für die Verwendung im Rahmen der Erfindung aus wirtschaftlichen Überlegungen bevorzugt werden, sind auch die Ammonium-, Alkanolammonium-, z. B. die Triäthanol-

ammonium-, Diäthanolammonium- u. dgl. wasserlöslichen Salze irgendeines der vorstehend genannten Gerüststoffanionen im Rahmen der Erfindung brauchbar.

Mischungen organischer und/oder anorganischer Gerüststoffe können im Rahmen der Erfindung verwendet werden. Eine solche Mischung von Gerüststoffen ist in der CA-PS Nr. 7 55 038 beschrieben, z. B. eine ternäre Mischung aus

Natriumtripolyphosphat,

Trinatriumnitrilotriacetat und

Trinatriumäthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat.

Obgleich beliebige der vorstehenden alkalischen polyanionischen Gerüststoffmaterialien im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, werden Natriumtripolyphosphat, Natriumnitrilotriacetat, Natriummelithat und Natriumcitrat für diese Verwendung als Gerüststoffe bevorzugt. Natriumtripolyphosphat wird besonders als Gerüststoff bevorzugt. Natriumtripolyphosphat ist auch zur Suspendierung von Illit- und Kaolinittonschmutzarten sowie zur Verzögerung der Wiederabscheidung derselben an der Gewebeoberfläche besonders wirksam.

#### Tonverbindungen

Die zur Erzielung der Weichmachungseigenschaften der erfindungsgemäßen Waschmittel verwendeten Tone stellen expandierbare dreischichtige Tone, d. h. Aluminosilicate und Magnesiumsilicate dar, die eine Ionenaustauscherkapazität von wenigstens 50 Milliäquivalenten/100 g Ton aufweisen. Der Ausdruck »expandierbar« beschreibt hier Tone hinsichtlich ihrer Fähigkeit der Quellung der geschichteten Tonstruktur oder der Expandierung, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen.

Es ist üblich, die Kationenaustauscherkapazität (auch »Basenaustauscherkapazität« genannt) als Milliäquivalent/100 g Ton (mÄq/100 g) auszudrücken. Die Kationenaustauscherkapazität von Tonen kann auf verschiedene Weise gemessen werden, z. B. durch Elektrodialyse, Austausch durch Ammoniumionen und anschließende Titration oder durch ein Methylenblauverfahren, alles Methoden, die näher von Grimshaw in »The Chemistry and Physics of Clays«, Seiten 264–265, Interscience (1971) beschrieben worden sind. Die Kationenaustauscherkapazität eines Tonmaterials bezieht sich auf Faktoren, wie Expansionseigenschaften des Tons, Ladung des Tons, die wenigstens teilweise durch die Gitterstruktur bestimmt wird. Die Ionenaustauscherkapazität von Tonen variiert erheblich im Bereich von etwa 2 mÄq/100 g für Kaolinite bis etwa 150 mÄq/100 g und mehr für bestimmte Montmorillonite. Illittonen haben eine Ionenaustauscherkapazität, die in dem unteren Abschnitt des Bereiches liegt, d. h. rund 26 mÄq/100 g für einen durchschnittlichen Illitton.

Es wurde festgestellt, daß Illit- und Kaolinittonen mit ihren relativ geringen Ionenaustauscherkapazitäten in den erfindungsgemäßen Waschmitteln nicht brauchbar sind. Jedoch stellen solche Illit- und Kaolinittonen einen größeren Teil der Tonschmutzarten dar und werden von Gewebeoberflächen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Waschmittels entfernt. Zum Beispiel Saponite, die eine Ionenaustauscherkapazität von rund 70 mÄq/100 g haben, und Natrium- oder Calciummontmorillonite, die eine Ionenaustauscherkapazität von mehr als 70 mÄq/100 g besitzen, sind jedoch als Weichmachungsmittel in den erfindungsgemäßen Waschmitteln brauchbar, da sie auf dem Gewebe abgeschieden werden und die

gewünschten Weichmachungswirkungen ergeben.

Anscheinend sind die vorteilhaften Weichmachungs- (und potentiellen Farbstoffabfang-) -ergebnisse der erfindungsgemäßen Waschmittel den physikalischen Kennmerkmalen und Ionenaustauschereigenschaften der darin verwendeten Tone zuzuschreiben. Versuche haben nämlich gezeigt, daß nicht expandierbare Tone, wie Kaolinite und Illite, die beide Tone mit Ionenaustauscherkapazitäten unterhalb 50 mÄq/100 g sind, die vorteilhaften Aspekte der Tone, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Waschmittel angewendet werden, nicht liefern. Ferner bewirken die besonderen physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten Tone offenbar deren Wechselwirkung und/oder Dispergierung durch die alkalischen polyanionischen Gerüststoffsalze, die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln verwendet werden. Es wurde gefunden, daß beim Inberührungbringen der erfindungsgemäß eingesetzten Tone mit Wasser homogene stabile Tonsuspensionen entstehen, statt daß eine Agglomeration unter Bildung viskoser Gele auftritt, wenn diese Tone in körnigen Waschmitteln, welche polyanionische Gerüststoffe der beschriebenen Art enthalten, wäßrigen Waschflotten zugesetzt werden.

Die Probleme der Gelierung und Agglomeration, die üblicherweise auftreten, wenn Tone in fester Form wäßrigen Medien zugesetzt werden, werden durch das Vorliegen der Gerüststoffe vermieden. Offenbar dienen die negativen elektrischen Ladungen auf den Gerüststoffanionen zur Abstoßung der Tonteilchen, wobei die gewünschte homogene Tondispersion erhalten und die Agglomeration verhindert wird. Welcher Grund auch immer für die vorteilhafteste Zusammenwirkung der Gerüststoffe und der erfindungsgemäß eingesetzten Tone vorliegt, so bewirkt diese Kombination der alkalischen polyanionischen Gerüststoffe mit den erfindungsgemäß eingesetzten expandierbaren, dreischichtigen, dioktaedrischen Aluminosilicaten und expandierbaren, dreischichtigen, trioktaedrischen Magnesiumsilicaten, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Tone in fester Form einem Waschmittel, das ein erfindungsgemäß einzusetzendes anionisches Detergens enthält, zugesetzt werden können und sodann in der Waschflotte eine homogene Tondispersion ergeben, die für ein wirksames Weichmachen von Geweben erforderlich ist.

Die Tone, die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln verwendet werden, d. h. Natrium- und Calciummontmorillonit, Hectorit und Saponit, sind im Handel erhältlich. Die im Handel erhältlichen Produkte können auch Mischungen der verschiedenen diskreten Mineralbestandteile enthalten. Solche Mischungen der erfindungsgemäß eingesetzten Mineralien sind für die Verwendung im Rahmen der Erfindung geeignet. Bevorzugte Produkte mit Kationenaustauscherkapazitäten von wenigstens etwa 50 mÄq/100 g sind beispielsweise ein im Handel erhältlicher Natrium-montmorillonit mit einer Ionenaustauscherkapazität von etwa 100 mÄq/100 g, der in einer besonders weißen Form vorliegt und daher zum Ansatz weißer, körniger Waschmittel bevorzugt wird, oder ein im Handel erhältlicher Natrium-montmorillonit mit einer Ionenaustauscherkapazität von etwa 85 bis 100 mÄq/100 g, der einen Gehalt von wenigstens 3% Eisen (ausgedrückt als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) im Kristallgitter aufweist und einen der tauglichsten und wirksamsten Tone zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Waschmitteln darstellt, der vom Standpunkt der Leistungsfähigkeit

des Produktes bevorzugt wird. Andererseits sind bestimmte im Handel erhältliche Tone so sehr durch andere Silikatminerale verunreinigt, daß deren Ionenaustauscherkapazität unterhalb des erforderlichen Bereiches liegt; solche Tone sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln wertlos.

Neben der Ionenaustauscherkapazität von wenigstens etwa 50 mÄq/100 g weisen die erfindungsgemäß eingesetzten, speziellen Tone ein echtes 14 Å Röntgenstrahlenbeugungsbild auf.

Weitere wahlweise vorhandene Komponenten.

Die Waschmittel gemäß der Erfindung können andere Materialien enthalten, die üblicherweise in solchen Waschmitteln verwendet werden. Beispielsweise können verschiedene Schmutzsuspendiermittel, wie Carboxymethylcellulose, Korrosionshemmstoffe, Farbstoffe, Füllstoffe, wie Natriumsulfat und Kieselsäure, optische Aufheller, Schaumverstärker, Schaumbremsen, Germizide, Antitribungsmittel, Mittel zur pH-Werteinstellung, wie Natriumsilikat und Enzyme, die zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannt sind, verwendet werden. Gebundenes Wasser kann in den Waschmitteln ebenfalls vorhanden sein.

Die tonhaltigen Waschmittel gemäß der Erfindung liegen in körniger Form vor. Die Waschmittel können durch einfaches Zusammenmischen der entsprechenden Bestandteile in trockener Form hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Waschmittel werden bei der Anwendung dem Wasser in einer Menge von etwa 0,02 bis etwa 2 Gew.-% zugesetzt. Man gibt verschmutzte Gewebe der Waschflüssigkeit zu und reinigt in der üblichen Weise. Die wirksame Menge der so verwendeten Waschmittel ist in gewissem Maße vom Gewicht der zu waschenden Kleidungsstücke und ihrem Verschmutzungsgrad abhängig. Wäßrige Waschflotten, die diese Waschmittel enthalten, ergeben entsprechende vorteilhafte Reinigungs- und Weichmachungsergebnisse mit verschmutzten Geweben, insbesondere bei Baumwolle und Baumwolle/Polyester-Mischungen. Das suspendierte Tonmaterial, das sich in der Waschflotte befindet, dient auch zur Adsorption von ausgegangenem Farbstoff in Lösung, so daß die Farbstoffübertragung verringert oder verhindert wird.

Die körnigen gerüststoffhaltigen Waschmittel der vorliegenden Erfindung werden durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Entschlichtete Baumwollfrottee-Waschlappen werden in wäßrigen Lösungen gewaschen, die darin verschiedene tonhaltige gerüststoffhaltige körnige Waschmittel gemäß der Erfindung gelöst enthalten. Die Weichheit der so gewaschenen Baumwolllappen wurde mit der Weichheit von Baumwolllappen verglichen, die in einer Lösung mit äquivalenter Konzentration des gleichen gerüststoffhaltigen körnigen Waschmittels ohne den Ton gewaschen wurden, sowie mit der Weichheit von Baumwolllappen, die in dieser gleichen tonfreien Waschmittellösung gewaschen und anschließend in Wasser gespült wurden, welches einen im Handel erhältlichen Gewebeweichmacher enthält. Zusammensetzung und Lösungskonzentrationen sind in der nachstehenden Tabelle beschrieben.

Baumwolllappen wurden 10 Minuten unter Bewegung in einer kleinen Waschmaschine gewaschen, die 7,58 l Waschflotte mit einer Temperatur von 49°C und einer Härte von 6,7° dH enthielt. Die Lappen machten 4 Gew.-% der Waschflotte aus. Nach dem Waschen wurden die Lappen schleudertrocknet und mit 7,58 l



Wasser von 49°C und einer Härte von 6,7° dH gespült. Die Lappen wurden dann in einer üblichen elektrischen Trocknungsvorrichtung getrocknet.

Nach mehreren Behandlungsprogrammen wurden die Test- und Vergleichslappen durch einen Stab von 3 bis 5 Fachleuten unter Anföhlen im Hinblick auf die Weichheit beurteilt, wobei bei allen Lappen paarweise Vergleiche vorgenommen wurden. Die Fachleute ordneten ganze Zahlen von 0 bis 4 auf einer linearen Skala der Weichmachungsbehandlung jedes Paares zu, 10

wobei die höheren Beurteilungen den entsprechend größeren Unterschieden in der Weichheit zugeschrieben wurden.

Die erhaltenen Daten wurden statistisch analysiert, um die mittleren Weichheitsbeurteilungen (in Stabbewertungseinheiten) für jede Behandlung und eine statistische Schätzung des geringsten signifikanten Unterschiedes (LSD) bei der Verlässlichkeitgrenze von 95% zu erhalten. Die Ergebnisse der Weichmachungs-tests sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

	Zusammensetzung Nr.				
	1	2	3	4	5
Komponente, Gew.-%					
Anionisches oberflächenaktives Mittel*)	16,8	16,8	16,8	15,3	16,8
Natriumtripolyphosphat	32,9	32,9	32,9	45,0	49,5
Natriumsilicat	5,9	5,9	5,9	5,37	5,9
Natriumsulfat	19,6	29,6	29,6	12,8	14,1
Verschiedene kleinere Bestandteile	-4,1	-4,1	-4,1	-2,8	-3,1
Ton A**)	10,0			9,1	
Ton B***)					
Feuchtigkeit	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Lösungskonzentration der Zusammensetzung in Gew.-%	0,104	0,104	0,104	0,11	0,104
Lösungs-pH	9,5	9,2	9,2	9,3	9,2
Spülen	Wasser	Wasser	Weichm. (0,07 (Gew.-%)	Wasser	Wasser
Anzahl der Programme	4	4	4	2	2
Mittlerer Weichheitsgrad (Stabbewertungseinheit)	0,08	-2,1	0,2	-0,5	-2,6
Geringster signifikanter Unterschied (LSD)	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0

- \*) Eine Mischung in einem Gewichtsverhältnis 1,22 : 1 von Natrium-talgalkylsulfat und Natrium-linear-alkylbenzolsulfonat, worin die Alkylkette des Sulfonats im Durchschnitt eine Länge von 11,8 Kohlenstoffatomen aufweist.  
 \*\*) Ein im Handel erhältlicher Natrium-montmorillonitton mit einer Ionenaustauschkapazität von etwa 100 mÄqu./100 g.  
 \*\*\*) Ein im Handel erhältlicher Natrium-montmorillonitton mit einer Ionenaustauschkapazität von etwa 85 bis 100 mÄqu./100 g.

Aus der Tabelle kann ersehen werden, daß die 45 Zusammensetzung 1 und 4 gemäß der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Weichmachungsergebnisse liefern, die jenen gerüststoffhaltiger Waschmittelzusammensetzungen überlegen sind, die keine Tonweichmachungsmittel enthalten und daß Weichmachungsergebnisse erzielt werden, die jenen, welche mit einem im Handel erhältlichen Gewebeweichmacher-Spülsatz erhalten werden, vergleichbar sind.

Die Zusammensetzungen 1 und 4 gemäß der vorliegenden Erfindung liefern auch ausgezeichnete 55 Reinigungs- und Detergenswirkung, wenn sie in Waschlösungen bei den angewendeten Konzentrationen verwendet werden.

Im wesentlichen gleiche Reinigungs- und Weichmachungsergebnisse werden erhalten, wenn das Gemisch 60 anionischer oberflächenaktiver Mittel der Zusammensetzung 1 oder 4 (Tabelle) durch eine äquivalente Menge von 2-Acetoxy-tridecan-1-sulfonsäure; Natriummethyl- $\alpha$ -sulfolpalmitat; Natrium- $\beta$ -methoxyoctadecylsulfonat; Natriumkokosnukalkyläthylenglykoläthersulfonat oder 65 dem Natriumsalz des Schwefelsäureesters des Reaktionsproduktes aus 1 Mol Talfettalkohol und 3 Molen Äthylenoxid ersetzt wird.

Im wesentlichen gleiche Reinigungs- und Weichmachungswirkung wird erhalten, wenn der Natriumtripolyphosphat-Gerüststoff in der Zusammensetzung 1 oder 4 (Tabelle) durch eine äquivalente Menge von Natriumtriloltriacetat, Natriummellithat oder Natriumcitrat ersetzt wird.

Im wesentlichen gleiche Reinigungs- und Weichmachungswirkung wird erhalten, wenn das Tonweichmachungsmittel der Zusammensetzung 1 oder 4 (Tabelle) durch eine äquivalente Menge von Hectorit ersetzt wird, der eine Ionenaustauschkapazität von mehr als 50 mÄqu./100 g aufweist.

Außer den unerwarteten Gewebeweichmachungsvorteilen, welche die gerüststoffhaltigen Waschmittel gemäß der Erfindung liefern, gibt es auch andere Vorteile, welche durch diese Erfindung ermöglicht werden. Beispielsweise ist die Hemmung der Farbstoffübertragung, wie sie oben erwähnt ist, ein signifikanter Vorteil, den übliche Gewebeweichmacherzusammensetzungen üblicherweise nicht erbringen.

Im übrigen ergibt die spezielle beschriebene Klasse von Tönen, die auf den Geweben abgelagert werden, Vorteile hinsichtlich der Schmutzfreisetzung. Die Töne werden durch die zu waschenden Gewebe adsorbiert,

wobei eine Oberfläche mit verbesserter Schmutzfreisetzung geschaffen wird. Die Vorteile, die sich aus dieser Behandlung ergeben, bestehen darin, daß während der nachfolgenden Waschbehandlungen Flecken und Schmutz leichter von den Geweben entfernt werden als vergleichsweise bei einem Gewebe, das vorher keiner Behandlung mit den tonhaltigen Zusammensetzungen gemäß der Erfindung unterworfen worden ist. Weiterhin werden alle diese Vorteile erzielt, ohne die Wasserabsorptionseigenschaften der behandelten Gewebe zu beeinträchtigen. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu üblichen Gewebeweichmachern auf Basis

quaternärer Ammoniumverbindungen, die die Tendenz zeigen, die Wasserabsorptionseigenschaften behandelter Gewebe nach mehreren Waschprogrammen zu verringern.

5 Es ist besonders signifikant, daß jeder der oben angegebenen Vorteile in keiner Weise die Gesamtreinigungswirksamkeit der Waschmittelzusammensetzung beeinträchtigt oder stört. Es ist besonders bemerkenswert, daß diese Leistungen während der relativ kurzen  
10 Spanne eines kurzen Waschprogrammes, beispielsweise in etwa 6 bis etwa 15 Minuten, erreicht werden.